AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Geopolimery z odpadów górniczych

Barbara Tora

POLSKA UNIA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA

Krynica 16-18 października 2018

Paweł Rybowicz i zespół: Parametry charakteryzujące … Krynica 2018

Wprowadzenie

- W Polsce odpady wydobywcze w znacznej części pochodzą z wydobycia węgla. Pomimo iż ilość wytwarzanych odpadów w trakcie wydobywania węgla ma tendencje spadkową, to jednak w dalszym ciągu ich produkcja jest bardzo wysoka.

- Obecnie skała płonna znajduje zastosowanie jedynie w niewielkim stopniu. Duża jej część nadal nie jest zagospodarowywana.

- wytwarzanie geopolimerów na bazie skały płonnej, w szczególności pochodzącej z wydobycia węgla kamiennego oraz innych odpadów z przemysłu wydobywczego.
- Prace w zakresie wykorzystania skały płonnej jako surowca do wytwarzania geopolimerów odejmowane są głównie w Chinach, jednak mogą mieć zastosowanie również w stosunku do rynku polskiego.

Zagospodarowanie skały płonnej

- Szacuje się, że obecnie w Polsce ilość wytwarzanej skały płonnej, jako mas skalnych i/lub odpadów wydobywczych, kształtuje się na poziomie 32–37 mln Mg rocznie i jest niezmienna od wielu lat.

- Obecnie podstawowe kierunki zagospodarowania skały płonnej oraz odpadów wydobywczych to:
  - rekultywacja terenów zdegradowanych,
  - produkcja kruszyw,
  - produkcja pełnowartościowych produktów energetycznych,
  - roboty likwidacyjne w kopalniach węgla kamiennego i podsadzanie wyrobisk.

Odpady w Tauron Wydobycie

- Wydobyciu i przeróbce węgla w Zakładach Górniczych nieodłącznie towarzyszą skały i materiały klasyfikowane wg katalogu odpadów jako:

- odpady o kodzie 01 04 12 - odpady powstające przy płukaniu i oczyszczaniu kopalin inne niż wymienione w 01 04 07 i 01 04 11 – głównie w postaci skały płonnej, rzadziej mułów węglowych powstałych w Zakładach Przeróbki Mechanicznej oraz Zakładach Gospodarki Wodno-Mułowej,

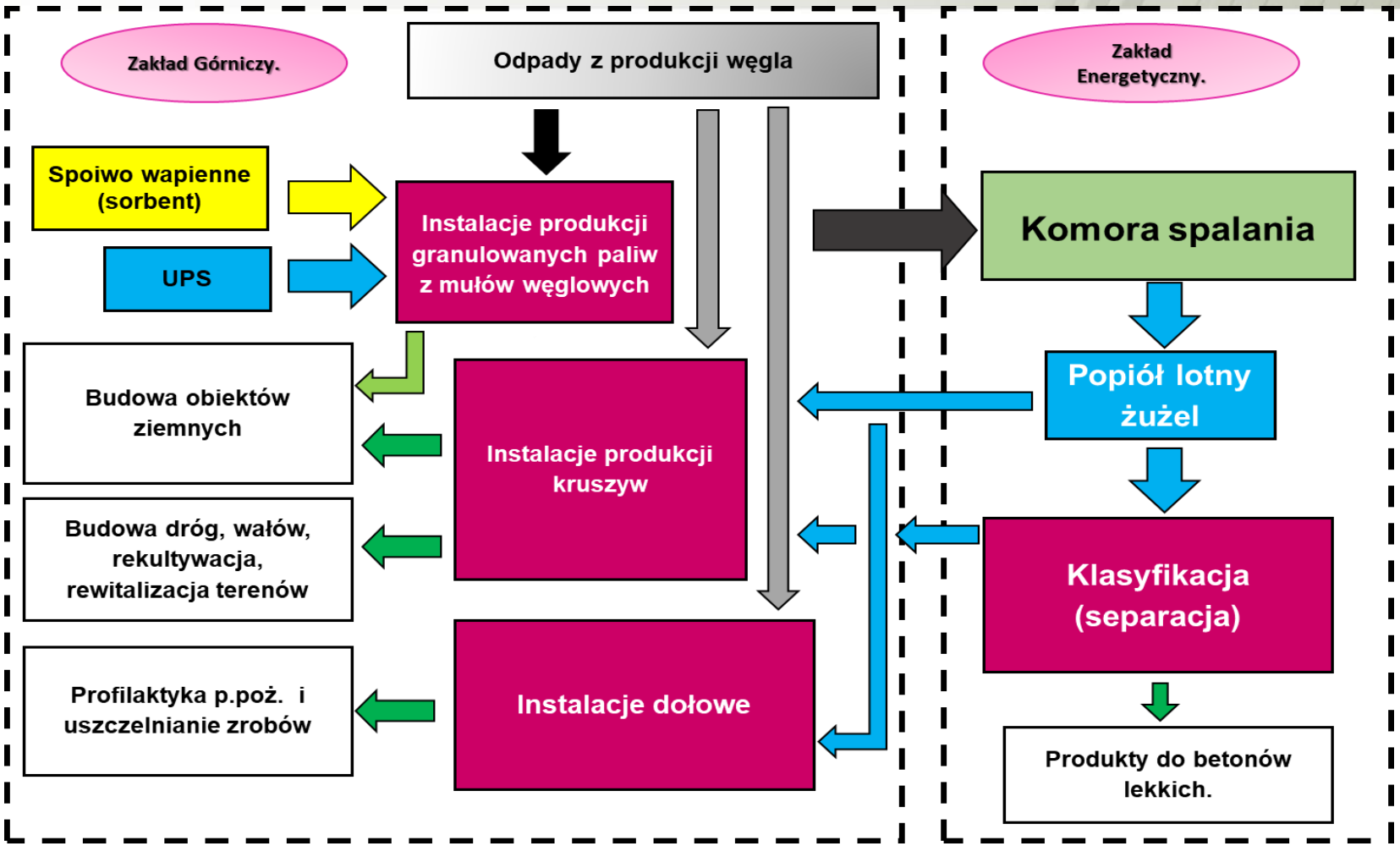
Odpady w Tauron Wydobycie cz 2.

- odpady o kodzie 01 01 02 - odpady z wydobywania kopalin innych niż rudy metali - odpady powstające podczas robót przygotowawczych i wydobywczych, które są kierowane na powierzchnię do zagospodarowania
  z pominięciem Zakładu Przeróbki Mechanicznej,

- odpady o kodzie odpadu 19 13 06 - szlamy z oczyszczania wód podziemnych inne niż wymienione w 19 13 05 – odpady w formie mułów lub szlamów nagromadzone w osadniku wód dołowych. [6]

- Rodzaje ww. odpadów różnią się od siebie nie tylko pod względem uziarnienia czy konsystencji, ale przede wszystkim składem mineralnym, własnościami palnymi oraz fizykochemicznych.

Kopalnia bezodpadowa



Charakterystyka odpadów wydobywczych

Głównymi składnikami skały płonnej pochodzącej **z robót górniczych** przygotowawczych są piaskowce (10-90%) i skały ilaste. Zawartość węgla jest zmienna (2–8%), natomiast zawartość siarki wynosi ok. 3%.

Głównym składnikiem skały płonnej **z zakładów przeróbczych** jest 70 - 90% okruchów skał iłowcowych. Pozostała część to piaskowce, mułowce i przerosty węglowe. Zawartość siarki wynosi od 0,4 do 0,6%, a w niektórych przypadkach dochodzi nawet do 5%.

Odpady **przeróbcze drobnouziarnione** w tym muły węglowe, zawierają natomiast głównie iłowce oraz okruchy iłowcowo-węglowe, co powoduje wzrost udziału ilastej substancji mineralnej i podnosi zawartość węgla.

Przywęglowa skała płonna pobrana w ZG Sobieski po wzbogacaniu w osadzarkach pulsacyjnych

Piaskowiec przywęglowy drobnoziarnisty z widocznymi uwęglonymi fragmentami roślin pobrany w ZG Janina po wzbogacaniu w cieczach ciężkich

Mułowiec przywęglowy pobrany w ZG Janina po wzbogacaniu w cieczach ciężkich

Geopolimery

- Geopolimery według definicji są to nieorganiczne, amorficzne, syntetyczne polimery glinokrzemianowe, powstałe z syntezy krzemu (Si) i aluminium (Al) oraz pozyskiwanych geologicznie z minerałów. Ich skład chemiczny jest podobny do składu zeolitu, ujawnia jednak amorficzną mikrostrukturę.

Zdjęcia: prof. Janusz Mikuła , Politechnika Krakowska

- Geopolimery są najczęściej twardymi, odpornymi mechanicznie ciałami stałymi przypominającymi naturalny kamień lub beton. Powstają one jednak w innym mechanizmie niż materiały na bazie cementu. Skutkuje to różnymi własnościami uzyskanych materiałów.
- Geopolimery składają się z długich łańcuchów (kopolimerów) glinokrzemu i glinu, stabilizowanych przez kationy metali, najczęściej sodu, potasu, litu lub wapnia, oraz związaną wodę.

Surowce do produkcji geopolimerów

- Geopolimery mogą być wytwarzane na bazie zarówno surowców naturalnych, jak i materiałów odpadowych.
- Najpowszechniej stosowanym materiałem do syntezy geopolimerów jest metakaolin.

Surowce

- Drugim najczęściej stosowanym surowcem przy wytwarzaniu materiałów geopolimerowych są żużle i popioły, w tym możliwe jest wytwarzanie materiału na bazie popiołów z łusek ryżowych czy oleju palmowego.

- Inne surowce to: glinki pochodzenia naturalnego (m.in. glinka łupkowa), jak i odpady, które zawierają ich znaczące ilości, w tym odpady szklane i ceramiczne, tufy wulkaniczne, produkty spalania osadów ściekowych, a także szlam osadowy, odpady z procesu przetwórstw ropy naftowej oraz piaski roponośne.

Właściwości

- Dobre własności mechaniczne, wysoka wytrzymałość początkowa
- Mniejszy skurcz i niskie przewodnictwo cieplne w porównaniu z materiałami na bazie tradycyjnych cementów - stabilność wymiarów
- Dobra ognioodporność (do 1200°C) i brak emisji toksycznych oparów
- Odporność na działanie czynników atmosferycznych, wysoki poziom odporności na szereg różnych kwasów i soli

Właściwości

- Dobra przyczepność do świeżych i starych podłoży betonowych, stali, szkła, ceramiki
- Wysoką zdolność do odwzorowywania powierzchni, powiela wzorców formy
- Dostępność surowców i ich niższy koszt, możliwość produkcji materiałów geopolimerowych na bazie materiałów odpadowych
- Mniejsze zużycie energii w procesie wytwarzania w porównaniu z cementami - przyjazność dla środowiska
- Możliwość immobilizacji odpadów niebezpiecznych poprzez zamykanie ich w kompozytach geopolimerowych

Możliwość zastosowania

- Do produkcji materiałów budowlanych m.in. jako materiał do produkcji cegieł, paneli, płyt warstwowych, płytek ceramicznych
- W przemyśle jako materiał do różnego rodzaju zastosowań, w szczególnoś w obszarach, gdzie wymagana jest żaro- i ognioodporność produktu finalnego - materiał konstrukcyjny wykorzystywany m.in. w elektrowniach, elektrociepłowaniach, na osłony cieplne dla wahadłowców, a także bariery ogniowe w budownictwie
- Materiał na powłoki ochronne m.in. różnego typu stali
- W odlewnictwie jako składnik mas formierskich oraz materiał na formy odlewnicze w odlewniach aluminium
- Awaryjne naprawy m.in. pasów startowych
- Materiał nośny do stabilizacji toksycznych odpadów, w tym substancji radioaktywnych

- Głównymi składnikami skały płonnej pochodzącej towarzyszącej wydobyciu węgla są illit, kwarc i kaolinit, które zawierają dużą ilość tlenku krzemu i tlenku aluminium. Ich skład chemiczny sprawia, że potencjalnie są on dobrym surowcem w procesie aktywacji alkalicznej.

- Do zapewnienia odpowiedniej reaktywności w procesie aktywacji alkalicznej surowiec ten wymaga wstępnego przygotowania w procesie mechanicznym i termicznym.

- Należy również zauważyć, że najlepsze własności materiałowe uzyskuje się na bazie skały płonnej, która zawiera wysoką zawartość bezpostaciowego

- Jako materiał w procesie geopolimeryacji używane były nie tylko odpady z wydobycia węgla, ale również różne odpady kopalniane z wydobycia rud metali. Wśród badanych znalazły się następujące materiały :
  - odpady z przetwórstwa rudy żelaza
  - odpady z wydobycia i przetwórstwa rudy miedzi
  - odpady z przetwórstwa rudy wolframu
  - odpady z procesu przetwórstwa rudy chromitowej
  - odpady z przetwórstwa rudy wanadu
  - tzw. czerwony szlam jako produkt uboczny powstający podczas produkcji aluminium w procesie Bayera.
- Pojedyncze prace badawcze były robione z wykorzystaniem innych odpadów z wydobycia i przetwórstwa, przykładowo z przetwórstwa złota czy forforu.

Podsumowanie

Przedstawione technologie pokazują możliwości zagospodarowania odpadów mineralnych pochodzących z wydobycia i przeróbki na materiały, które mogą znaleźć zastosowanie w szeroko pojętym budownictwie.

Materiały uzyskiwane w procesie geopolimeryzacji cechują nie tylko właściwe własności mechaniczne, ale również szereg cech, tj. wiązanie pierwiastków metali ciężkich czy ogniotrwałość. Takie własności predestynują uzyskany produkt również do zastosowań jako tzw. materiały specjalne. Przykładowe możliwe zastosowania to ochrona składowisk odpadów, gdzie często działają czynniki korozyjne. Własności ogniotrwałe pozywają sądzić, że materiał ten może znaleźć również zastosowanie w górnictwie.

Przedstawione rozwiązania obecnie są na etapie prototypowym. Opracowane technologie, wymagają przed ich zastosowaniem znacznych nakładów na ich rozwój oraz dopasowania do warunków lokalnych.

- AGH
- VSB TU Ostrava
- SAV Kosice Słowacja
- TU Miscolc Węgry

„Sustainable Raw Material Management Thematic Network–RING 2017”, EFOP-3.6.2-16-2017-00010 PROJECT

- AGH, Politechnika Krakowska
- VSB TU Ostrava
- SAV Kosice Słowacja, TUKE Kosice, Słowacja
- TU Miscolc Węgry

XXI International Waste Recycling Conference

V4 WASTE RECYCLYING XXI INTERNATIONAL CONFERENCE

to be held on 22-23 November, 2018

at University of Miskolc, Hungary

Conference website: www.wr21.org

E-mail: wr21@uni-miskolc.hu

V4 WR Board Members

Ljudmilla Bokányi, *UM, Miskolc, Hungary*
Vladimir Cablik, *VSB-TU Ostrava, Czech Republic*
Miroslava Vaclavikova, *IGT SAS, Kosice, Slovakia*
Zbigniew Wzorek, *CUT, Cracow, Poland*

Dziękuję
za uwagę